(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-67500 (P2004-67500A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	FI			テーマコード	( ) ( ) ( ) ( )
CO1B 13/14	COIB	13/14	Z	4CO83	
A61K 7/02	A61K	7/02	P	4GO42	
A61K 7/021	A61K	7/021		4G072	
CO1B 33/12	COIB	33/12	Α	4 J O 3 8	
CO9D 7/12	CO1B	33/12	${f z}$	4 J O 3 9	
	審査請求 未	請求 請求項の	の数 18 OL	(全 18 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2003-163288 (P2003-163288)	(71) 出願人	000004008		
(22) 出願日	平成15年6月9日 (2003.6.9)		日本板硝子株:	式会社	
(31) 優先権主張番号	特願2002-171010 (P2002-171010)		大阪府大阪市	中央区北浜四丁	目7番28号

(32) 優先日

平成14年6月12日 (2002.6.12)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(74) 代理人 100128152

弁理士 伊藤 俊哉

(72) 発明者 横井 浩司

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多孔質金属酸化物薄片、その製造方法ならびにそれを配合した化粧料、塗料組成物、樹脂組成物 、インキ組成物および紙

## (57)【要約】

【課題】多孔質に由来する種々の機能を発揮でき、かつ、凝集による取扱い性の低下などの問題を生じず、機械的強度が大きくしかも担持物の保持能力が大きい多孔質金属酸化物薄片、および安価、簡便に多孔質金属酸化物薄片を製造する方法を提供する。さらには、この多孔質金属酸化物薄片の諸機能を有効に利用した化粧料、塗料組成物、樹脂組成物、インキおよび紙を提供する。

【解決手段】 $110\sim3$ , $000m^2/g$ の比表面積、 $5\sim500\mu$ mの平均粒径、 $0.10\sim5\mu$ mの平均厚さおよび $5\sim300$ の平均アスペクト比を有する多孔質金属酸化物薄片。金属酸化物コロイド粒子を含有するコロイド溶液を基板に塗布し、乾燥固化させた後、前記基板から剥離させ、熱処理する多孔質金属酸化物薄片の製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

1~1~0~3,  $0~0~0~m^2~/$ g の比表面積、 $5~5~0~0~\mu$  m の平均粒径、 $0~1~0~5~\mu$  m の平均厚さおよび 5~3~0~0 の平均アスペクト比を有する多孔質金属酸化物薄片。

#### 【請求項2】

2~20 nmのピーク細孔径を有する請求項1記載の多孔質金属酸化物薄片。

## 【請求項3】

5~500nmの粒径を有する金属酸化物コロイド粒子を含有するコロイド溶液を基板に塗布し、乾燥固化させた後、前記基板から剥離させ、そして加熱して得られる請求項1または2記載の多孔質金属酸化物薄片。

10

20

#### 【請求項4】

前記金属酸化物は二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)からなる群より選ばれた少なくとも一種を主成分とするものである請求項1~3のいずれか1項に記載の多孔質金属酸化物薄片。

#### 【請求項5】

前記金属酸化物がシリカまたはシリカを主成分とするものである請求項 4 記載の多孔質金 属酸化物薄片。

#### 【請求項6】

請求項1~5のいずれか1項に記載の多孔質金属酸化物薄片の細孔内に香料、着色剤、抗菌剤または触媒を担持させてなる担持体。

## 【請求項7】

請求項1~5のいずれか1項に記載の多孔質金属酸化物薄片を配合した化粧料。

#### 【請求項8】

前記薄片を0.1~95重量%含有する請求項7記載の化粧料。

#### 【請求項9】

請求項6に記載の担持体を配合した化粧料。

#### 【請求項10】

請求項1~5のいずれか1項に記載の多孔質金属酸化物薄片を配合した塗料組成物。

30

#### 【請求項11】

請求項6に記載の担持体を配合した塗料組成物。

## 【請求項12】

請求項1~5のいずれか1項に記載の多孔質金属酸化物薄片を配合した樹脂組成物。

## 【請求項13】

請求項6に記載の担持体を配合した樹脂組成物。

## 【請求項14】

請求項12または13に記載の樹脂組成物を用いて成形された樹脂成形体。

## 【請求項15】

請求項6に記載の担持体を配合したインキ組成物。

40

## 【請求項16】

請求項1~5のいずれか1項に記載の多孔質金属酸化物薄片を配合した紙。

#### 【請求項17】

5~500nmの粒径を有する金属酸化物コロイド粒子を含有するコロイド溶液を基板に 塗布し、乾燥固化させ、前記基板から剥離させ、そして加熱する請求項1または2に記載 の多孔質金属酸化物薄片の製造方法。

#### 【請求項18】

前記金属酸化物コロイド粒子は二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O

3) および酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) からなる群より選ばれた少なくとも一種を主成分とする ものである請求項17に記載の多孔質金属酸化物薄片の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

この発明は、化粧料、塗料、樹脂、フィルムまたはインキなどのフィラーとして使用される多孔質金属酸化物薄片(フレーク)およびその製造方法に関する。さらには、その多孔質金属酸化物薄片を配合した化粧料、塗料組成物、樹脂組成物、樹脂成形体、インキ、紙に関する。

[0002]

【従来の技術】

マイカまたはフレーク状ガラスなどの薄片状無機物質は、防蝕・防錆性能および機械的強度を高めるために、塗料組成物、樹脂組成物、インキなどにフィラーとして添加される。また、化粧品に配合された場合は、その滑り性またはフィット感を向上させる。

[0003]

表面および内部に多数の細孔を有する多孔質物質は、その細孔の中に種々の溶液などを保持できる。そのため、多孔質物質を化粧品に配合すれば、吸油量の調整により化粧持ちがよくなったり、その吸水性により保湿性が改善したり、香料を担持させた場合その徐放性により香りの持続性が改善したりする。また、塗料、樹脂組成物、インキに配合した場合は、香料、染料・顔料などの着色剤、抗菌剤、もしくは触媒などの機能剤の担持体として機能し、これらに種々の機能を新たに付与することができる。紙に配合したりコーティングしたりした場合、印刷、プリント、筆記具などのインクが染み込みやすく、インキだれやインキにじみが起こらなくなる。また、物質自体が触媒機能を持っている場合、多孔体にすることにより比表面積が増え、触媒機能が大幅に向上する。

[0004]

化粧品、塗料組成物、樹脂組成物、インキ、紙などに使用される多孔性物質は、その多くが球形または不定形のものであった(特許文献 1 、特許文献 2 、特許文献 3 、特許文献 4 )。そのため、凝集して取扱いが困難となったり、化粧品においては、肌での感触たとえばのびが良くなかったり、塗料、樹脂組成物、インキでは、塗布性、成形性が悪くなる、また、紙では表面の滑らかさが損なわれるなど種々の問題を抱えていた。

[0005]

そこで、多孔質物質による上記諸機能を発揮しつつ、凝集し難い多孔質薄片状無機物質が研究され、既に開発されている。この多孔性薄片状無機物質の製造方法としては、たとえば特許文献 5 に、溶液中に薄片形成後に除去可能な物質(たとえば、酸により溶解する金属または焼成により除去される有機高分子)を予め分散させておいて、この溶液から薄片を成形した後、前記除去可能な物質を除去する方法が記載されている。

[0006]

【特許文献1】

特開2001-158717公報

【特許文献2】

特開平10-110115号公報

【特許文献3】

特表2001-511835号公報

【特許文献4】

特開平11-322338号公報

【特許文献5】

特開昭63-277582号公報

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

ところが、特許文献5に記載の薄片は、その強度が弱くなり壊れやすい、担持物の保持能

20

10

30

40

30

50

力が小さい等の問題点がある。また、この製造方法では、除去可能な物質を予め溶液中に分散させておかなければならず、溶液の調合に工数がかかったり、あるいは溶液の種類によっては、除去可能な物質を添加すると溶液の性質が変わってしまうため、除去可能な物質の選定が困難であるなどの問題があった。

#### [0008]

この発明は、以上のような問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、多孔質に由来する種々の機能を発揮でき、かつ、凝集による取扱い性の低下などの問題を生じず、機械的強度が大きくしかも担持物の保持能力が大きい多孔質金属酸化物薄片、ならびに安価、かつ、簡便に多孔質金属酸化物薄片を製造する方法を提供することにある。さらには、この多孔質金属酸化物薄片の諸機能を有効に利用した化粧料、塗料、樹脂組成物、インキ、紙を提供することにある。

[0009]

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者は、鋭意研究の結果、金属酸化物コロイド粒子を含有するコロイド溶液を基板に塗布し、乾燥固化させた後、前記基板から剥離させ、熱処理することにより、多孔質金属酸化物薄片を容易に製造できることを見出した。また、金属酸化物コロイド粒子を所定の金属酸化物に限定することにより、多孔質金属酸化物薄片を化粧料に配合することにより、その使用感および保湿性などを改善しつつ、白浮を効果的に防止できることも見出した。また、塗料、樹脂組成物、インキ、紙などに配合した場合、凝集などの問題を起こすことなく、塗布性、成形性、表面の滑らかさなどに優れたものとすることができる。化粧料、塗料、樹脂組成物、インキ、紙に配合した場合は、香料、染料・顔料などの着色剤、抗菌剤、もしくは触媒などの機能剤の担持体として機能し、これらに種々の機能を新たに付与することができる。

[0010]

本発明は、110~3,000 $m^2$ /gの比表面積、5~500 $\mu$ mの平均粒径、0.10~5 $\mu$ mの平均厚さおよび 5~300の平均アスペクト比を有する多孔質金属酸化物薄片である。

また本発明はこの多孔質金属酸化物薄片を配合した化粧料、塗料組成物、樹脂組成物、インキ組成物または紙である。

さらに本発明は、5~500nmの粒径を有する金属酸化物コロイド粒子を含有するコロイド溶液を基板に塗布し、乾燥固化させ、前記基板から剥離させ、そして加熱する上記多孔質金属酸化物薄片の製造方法である。

[0011]

【発明の実施の形態】

以下、発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0012]

コロイド溶液において、金属酸化物コロイド粒子は、その粒径が不均一であってもよいが、平均粒径 5~500nmのものが好ましい。平均粒径が5nm未満では、多孔質金属酸化物薄片の細孔が小さくなりすぎ、多孔質に由来する諸機能が発揮され難くなる。一方、平均粒径が500nmを超えると、細孔が大きくなりすぎ、多孔質金属酸化物薄片の機械的強度が弱くなり、実使用に適さなくなる。さらに好ましくは、10~400nmである。なお、金属酸化物コロイド粒子が結合してバルク状となる際に、コロイド粒子間の隙間が細孔として固定・形成されると考えられる。

[0013]

金属酸化物コロイド粒子は、その種類をとくに限定されるものではないが、二酸化ケイ素( $SiO_2$ )、酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム( $AI_2O_3$ )、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )、酸化亜鉛(ZnO)、酸化クロム( $Cr_2O_3$ )、二酸化チタン( $TiO_2$ )、酸化アンチモン( $Sb_2O_3$ )および酸化鉄( $Fe_2O_3$ )からなる群より選ばれた少なくとも一種を主成分( $SO_4$ )とするものが好ましい。金属酸

50

化物コロイド粒子中に50重量%未満含有されていてもよい成分としては、アルカリ金属酸化物(Na2〇、K2〇等)、アルカリ土類金属酸化物(CaO、MgO、BaO等)を例示することができる。金属酸化物コロイド粒子の屈折率については、SiO2が1.46、MgOが1.74、Al2〇3が1.76、ZrO2が2.20、Cr2〇3が2.50、TiO2が2.52(アナターゼ型)または2.72(ルチル型)、ならびにFe2〇3が3.01である。前記金属酸化物の中からいずれか一種を適宜選択し、あるいは複数種を適宜組み合わせる場合、屈折率には加法性が成り立つので、多孔質金属酸化物薄片の屈折率を調整することができる。複数種を組み合わせる場合、屈折率には加法性が成り立つので、多孔質金属酸化物薄片の屈折率は、前記成分の配合比から容易に算出できる。金属酸化物コロイド粒子としては、市販の前記平均粒径の微粒子またはゾル溶液でもよいし、金属アルコキド、金属塩、金属有機酸化物、金属塩化物または金属硝酸化物などから合成したものでもよい。

[0014]

コロイド溶液は、金属酸化物コロイド粒子を固形分含有率で1~50重量%となるように溶媒に分散したもの(ゾル)が好ましい。溶媒は、水またはエタノールもしくはイソプロピルアルコールなどの有機溶剤、あるいはこれらの混合物でもよい。固形分含有率が1重量%未満では、溶媒が大量に必要となり非効率的である。一方で50重量%を超えると、溶液の粘度が高くなりすぎる。

二酸化ケイ素(SiO2)のゾルは、市販品、例えば、スノーテックス40、スノーテッ クス O 、スノーテックス C 、スノーテックス N 、スノーテックス I P A - S T 、スノーテ ックスEG-ST、スノーテックスXBA-ST、スノーテックスMIBK-ST (いず れも商品名、日産化学工業(株)製)、カタロイドS-30H、カタロイドSI-30、 カタロイドSN、カタロイドSA、オスカル1132、オスカル1232、オスカル13 32(いずれも商品名、触媒化成工業(株)製)、アデライトAT30、アデライトAT 20 N、アデライトAT20 A、アデライトAT20 Q (いずれも商品名、旭電化工業 ( 株)製)、シリカドール30A、シリカドール20A、シリカドール20B(いずれも商 品名、日本化学工業(株)製)として入手することができ、酸化アルミニウム(A12O 3 ) のゾルは、アルミナゾル100、アルミナゾル200、アルミナゾル520(いずれ も商品名、日産化学工業(株)製)、アルミナクリアーゾル、アルミゾル10、アルミゾ ル 2 0、アルミゾルSV102、アルミゾルSH5、アルミゾルCSA55、アルミゾル CSA11AD(いずれも商品名、川研ファインケミカル(株)製)として入手すること ができ、酸化アンチモン(Sb₂О₃)のゾルは、A-1150、A-2550、サンコ ロイドATL130、サンコロイドAMT-130(いずれも商品名、日産化学工業(株 ) 製) などとして入手することができ、酸化ジルコニウム (ZrO2) のゾルは、NZS - 3 0 A 、 N Z S - 3 0 B (いずれも商品名、日産化学工業(株) 製) などの酸化ジルコ ニウムゾルなど入手することができ、酸化亜鉛(ZnO)のゾルは、Nano 平均粒径約15nm、商品名、シーアイ化成(株)製、含有量15重量%、水分散)とし て入手することができ、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)のゾルは、チタニアゾルCS-N(粒 径30nm、アナターゼタイプ、石原産業(株)製)、酸化チタン水分散体(粒径50n m、ルチルタイプ、石原産業(株)製)、酸化鉄(F e  $_2$  O  $_3$  )のゾルは、F R O - 3 W(粒径30nm、水媒体、堺化学工業(製)、FRO-20WK(粒径200nm、水媒 体、堺化学工業(株)製)として入手することができる。酸化クロム(Cr2〇3)のゾ ルは、たとえば、クロムミョウバン溶液を丸底フラスコに入れ、75℃で熟成し、液中に コロイド粒子を徐々に生成することにより得られる。

[0015]

コロイド溶液には、金属酸化物コロイド粒子間の結合を助けるために、テトラメトキシシリケートなどの金属アルコキシドを少量添加してもよい。金属アルコキシドは非水系であるので、水溶媒中に添加する場合は、有機溶剤と一緒に添加する必要がある。その添加量は、金属酸化物コロイド粒子の重量に対して、30重量%以下が適当である。添加量がこれより多いと、金属酸化物コロイド粒子間の隙間が金属アルコキシド由来の金属酸化物で埋まってしまい、多孔質金属酸化物薄片の細孔が少なくなってしまう。金属アルコキシド

を添加する場合、反応促進の触媒として酸またはアルカリも添加することが好ましい。さらに、コロイド溶液には、粘度調整剤および塗布し易くするための界面活性剤を適宜添加 してもよい。

## [0016]

上記のコロイド溶液を基板に塗布し、塗布液の溶媒を蒸発させて固形化し、その固形化した塗布膜をスクレーパーなどで掻き取り回収する。回収した薄片を200℃~1,200℃で0.1~24時間加熱することで、比表面積の大きな多孔質金属酸化物薄片が得られる。この加熱の温度と時間とを制御することにより、前記比表面積をある程度調整できる。加熱処理の温度と時間との相乗効果が多孔質の形状すなわち比表面積に影響を及ぼすの、温度だけまたは時間だけで最適範囲を決定することはできない。200℃未満では、細孔中に残留している溶液が十分に除去されず、また得られる多孔質金属酸化物薄片の強度が小さくなる。一方1,200℃を超えると、粘性流動などが始まり細孔が微板的強度が小さくなる。一方1,200℃を超えると、粘性流動などが始まり細孔が潰れるため、細孔の状態を制御することが困難になるとともに、得られる多孔質金属酸化物薄片の比表面積が110m²/g未満となる。

## [0017]

最適な加熱温度は特に、使用する金属酸化物コロイド粒子の種類(金属酸化物の融点)によって異なり、例えば二酸化ケイ素( $SiO_2$ )を使用する場合は、 $200\sim600$   $^{\circ}$ の加熱温度が好ましく、二酸化チタン( $TiO_2$ )を使用する場合は、 $400\sim1000$   $^{\circ}$ の加熱温度が好ましい。熱処理時間が0.1時間未満では、細孔中に残留する溶液が十分に除去されず、一方で24時間を超えると、製造工程が非経済的となる。

#### [0018]

多孔質金属酸化物薄片の比表面積は、1 1 0 ~ 3, 0 0 0 m 2 / g である。比表面積が 1 1 0 m 2 / g 未満では、担持物質の保持能力が小さく、3, 0 0 0 m 2 / g を超えると、薄片の機械的強度が弱くなり壊れやすくなる。多孔質金属酸化物薄片は 2 ~ 2 0 n m のピーク細孔径を有することが好ましく、3 ~ 1 0 n m のピーク細孔径を有することがより好ましい。ピーク細孔径が 2 0 n m を超えると薄片の機械的強度が弱くなり壊れやすくなる

# [0019]

上記熱処理後、必要に応じて、粉砕分級を行い、所定の粒度に調製する。多孔質金属酸化物薄片の寸法、形状はとくに限定されるものではないが、平均粒径が5~500μm、好ましくは8~300μm、平均厚さが0.10~5μm、好ましくは0.2~2.5μm、平均アスペクト比が5~300、好ましくは8~200のものが適当である。多孔質金属酸化物薄片の平均粒径はレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置、例えば、マイクロトラック2(日機装(株)製)により、平均厚さは電子顕微鏡による多孔質金属酸化物薄片50個測定の単純平均により、平均アスペクト比は上記平均粒径の値を上記平均厚さ値を除することによりそれぞれ求めることができる。

## [0020]

平均粒径が  $5~\mu$  m未満では、凝集してダマになり易く、一方で平均粒径が  $5~0~0~\mu$  mを超えると、機械的に壊れ易くなるなどの不具合が生じ易い。平均厚さが  $0.~1~0~\mu$  m 未満では、製造が困難で、かつ、割れ易いなどの問題が生じ易く、一方で  $5~\mu$  m より厚くなると、化粧料に配合した場合に使用感が悪い、あるいは塗料にフィラーとして練り込んだ場合に塗膜に凹凸ができて見栄えが悪くなるなどの問題が生じ易い。平均アスペクト比が  $5~\kappa$  満では、凝集を起こしてダマになり易い、化粧料に配合した場合に使用感が悪いなどの欠点が生じ易い。一方、平均アスペクト比  $3~0~0~\kappa$  を超えると、機械的に壊れ易いという不具合が生じ易い。

#### [0021]

多孔質金属酸化物薄片を化粧料に配合することにより、吸油量の調整が可能となり、化粧持ちをよくしたり、その吸水性を利用して保湿性を改善することができる。また多孔質金属酸化物薄片の細孔中に香料を含有させ徐放性を持たせたりといった新たな機能を化粧料に付与できる。また、また多孔質金属酸化物薄片の細孔中に顔料、着色剤および触媒など

0

20

30

**4**0

20

30

40

の機能性材料を担持させたものを化粧料に配合してもよい。

#### [0022]

化粧料において、多孔質金属酸化物薄片の含有率は、とくに限定はされるものではないが、 $0.1\sim95$ 重量%が好ましい。0.1重量%未満では、上記の諸効果が現れ難く、一方で95重量%を超えると、化粧品としての特性が損なわれ易い。さらに好ましくは、 $3\sim70$ 重量%である。

#### [0023]

多孔質金属酸化物薄片は、化粧料の形態に応じて適宜疎水化処理を行ってもよい。疎水化処理の方法としては、メチルハイドロジェンポリシロキサン、高粘度シリコーンオイルまたはシリコーン樹脂などのシリコーン化合物による処理、アニオン活性剤またはカチオン活性剤などの界面活性剤による処理、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、フッ素樹脂またはポリアミノ酸などの高分子化合物による処理、パーフルオロ基含有化合物、レシチン、コラーゲン、金属石鹸、親油性ワックス、多価アルコール部分エステルまたは完全エステルなどによる処理、あるいはこれらの複合処理が挙げられる。ただし、一般に粉末の疎水化処理に適用できる方法であればよく、前記の方法に限定されるものではない。

#### [0024]

この発明の化粧料には、多孔質金属酸化物薄片のほかに、通常化粧料に用いられる他の成分を必要に応じて適宜配合することができる。他の成分としては、無機粉末、有機粉末、 顔料、色素、油性成分、有機溶剤、樹脂または可塑剤などが挙げられる。

#### [0025]

無機粉末としては、たとえばタルク、カオリン、セリサイト、白雲母、金雲母、紅雲母、 黒雲母、リチア雲母、バーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイソウ 土、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、硫 酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、シリカ、ヒドロキシアパタ イト、ゼオライト、窒化ホウ素またはセラミックスパウダーが挙げられる。

## [0026]

有機粉末としては、たとえばナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリ四フッ化エチレンパウダー、ジスチレンベンゼンポリマーパウダー、エポキシパウダーまたはアクリルパウダーが挙げられる。

## [0027]

顔料としては、二酸化チタンもしくは酸化亜鉛などの無機白色顔料、酸化鉄(ベンガラ)もしくはチタン酸鉄などの無機赤色系顔料、γ酸化鉄などの無機褐色系顔料、黄酸化鉄もしくはカーボンブラックなどの無機黒色系顔料、マンゴバイオレットもしくはコバルトバイオレットなどの無機紫色系顔料、酸化クロム、水酸化クロムもしくはチタン酸コバルトなどの無機緑色系顔料、群青もしくは紺青などの無機青色系顔料、二酸化チタン被覆雲母、二酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、二酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔もしくは着色二酸化チタン被覆雲母などのパール顔料、またはアルミニウムパウダーもしくはカッパーパウダーなどの金属粉末顔料などが例示される。

## [0028]

色素としては、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号または青色404号などの有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号または青色1号のジルコニウム、バリウムもしくはアルミニウムレーキなどの有機顔料、あるいはクロロフィルまたはβーカロチンなどの天然色素などが例示される。

## [0029]

油性成分としては、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワッ

クス、オゾケライト、セレシン、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、2ーエチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸ー2ーエチルヘキシル、ミリスチン酸2ーオクチルドデシル、ジー2ーエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリー2ーエチルヘキサン酸グリセロール、オレイン酸ー2ーオクチルドデシル、ミリスチン酸イソプロピル、トリイソステアリン酸グリセロール、トリヤシ油脂肪酸グリセロール、オリーブ油、アボガド油、ミツロウ、ミリスチン酸ミリスチル、ミンク油、ラノリンなどの各種炭化水素、シリコーン油、高級脂肪酸、油脂類のエステル類、高級アルコールまたはロウが例示される。

[0030]

また、アセトン、トルエン、酢酸ブチルもしくは酢酸エステルなどの有機溶剤、アルキド樹脂もしくは尿素樹脂などの樹脂、カンファもしくはクエン酸アセチルトリブチルなどの可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、界面活性剤、保湿剤、香料、水、アルコールまたは増粘剤などを適宜化粧料に配合してもよい。

[0031]

この発明の化粧料の形態は、とくに限定されるものではなく、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、軟膏状、液状、乳液状またはクリーム状などいずれの形態でもよい。 具体的には、化粧水、乳液またはクリームなどのフェーシャル化粧料、ファンデーション、口紅、アイシャドー、頬紅、アイライナー、ネイルエナメルまたはマスカラなどのメークアップ化粧料などが例示される。

[0032]

さらに、この多孔質金属酸化物薄片は、塗料、樹脂組成物、樹脂成形物(バルク、フィルム)、インキ、紙などのフィラーとしても使用できる。また、それ自体が触媒として使用することができる。また香料、染料・顔料などの着色剤、抗菌剤、もしくは触媒などの機能性材料を多孔質金属酸化物薄片の細孔内に担持させた担持体として使用できる。

[0033]

【実施例】

以下に実施例に基づいて、この発明を詳細に説明するが、下記実施例に限定するものではない。

(測定方法)

・比表面積:比表面積計(NOVA1000 ユアサアイオニクス株式会社製)を用いてその比表面積をBET法で、及び、細孔分布をBJH法で測定した。その細孔分布からピークの細孔径を読み取り、ピーク細孔径とした。

・屈折率:屈折率は浸液法により測定した。

・吸油量: JIS K5101-1991 顔料試験方法 21. 吸油量に準じて行った

[0034]

(実施例1~4)

平均粒径約20nmのコロイダルシリカ(シリカドール30A 水分散 固形分含有率約30重量% 日本化学工業製)500g、エタノール160g、シリコンメトキシド(正ケイ酸メチル、多摩化学工業株式会社製)30gおよび水150gを撹拌機で均一に混合し、50℃で12時間養生して、シリカゾル溶液(コロイド溶液)を作製した。このシリカゾル溶液を10cm角のステンレス板に乾燥後の平均厚さが1.0μmになるようにディッピング法で塗布した。このステンレス板を120℃の乾燥炉に5分間入れ、塗膜を乾燥させた後、スクレーパーで擦って剥離させて薄片を回収した。この薄片を、アルミナるつぼに入れ表1に示す温度および時間で焼成して、多孔質金属酸化物薄片を製造した。この多孔質金属酸化物薄片を乳鉢ですり下ろし、平均粒径を約10μm(平均厚さ1μm 平均アスペクト比10)とした。

(実施例5~6)

平均粒径約20nmのコロイダルシリカ(シリカドール30A 水分散 固形分含有率約

10

20

30

 $30 \pm 10 \pm 10$  日本化学工業製)  $350 \pm 10 \pm 10$  日本化学工業製)  $350 \pm 10 \pm 10$  日本化学工業製)  $150 \pm 10 \pm 10$  日本化学工業製)  $150 \pm 10 \pm 10$  日本化学工業機式会社製)  $30 \pm 10 \pm 10 \pm 10$  日本化学工業株式会社製)  $30 \pm 10 \pm 10 \pm 10$  日本の一十年 日本の十年 日

[0035]

実施例1~6の測定結果を表1に示す。いずれの実施例でも吸油量は120m1/100g以上の値を示しており、吸油量が大きいことが判る。また、比表面積の増大に伴い、吸油量が増大する傾向にあることも判る。したがって、上記の焼成温度および焼成時間を調整することにより、多孔質金属酸化物薄片の吸油量をある程度任意に設定でき、化粧品の特性に応じた吸油量とすることができる。また種々の大きさの細孔径を有し、種々の機能材の担持体として有用である。

[0036]

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6
	400	400	600	600	400	800
焼成時間(Hr)	0.5	20	0.5	15	<b>0.</b> 5	0.5
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	220	210	200	180	240	130
ピーク細孔径(nm)	4.8	4.8	5.0	4.7	5.0	4.0
屈折率	1.30	1.30	1.31	1.34	1.44	1.55
吸油量(ml/100g)	200	195	190	180	140	120

[0037]

(比較例1~2)

金属アルコキシドであるシリコンメトキシド(多摩化学工業株式会社製)490gに、エタノール500g、水800gおよび溶液のpHが2程度になるように硝酸を適量添加して、撹拌機で均一に混合した。その後、50℃で8時間養生して、塗布溶液を作製した。この塗布溶液を用いて、上記実施例1~6と同様にして、ただし焼成温度および焼成時間を表2の通りに変更して、シリカ薄片を製造した。このシリカ薄片の比表面積、ピーク細孔径と吸油量とを上記同様の手段で測定した。その測定結果を表2に示す。

[0038]

【表2】

10

比較例	1	2
焼成温度(℃)	400	800
焼成時間(Hr)	0.5	0.5
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	20	5
ピーク細孔径(nm)	0.3	0.1未満
吸油量(ml/100g)	5 0	3 5

## [0039]

このシリカ薄片の比表面積は20以下であり、実施例1~6の多孔質金属酸化物薄片のそれと比べて極めて小さい。ピーク細孔径も0.3 nm以下であり、担持物が入り込むことが困難であり担持体として有用でないことが分かる。また、シリカ薄片の吸油量は50以下であり、これも極めて小さいことが判る。

#### [0040]

#### (実施例7)

平均粒径 20nmのシリカコロイド(シリカドール 30A 水分散 固形分含有率約 30 重量% 日本化学工業株式会社製) 530g、平均粒径 250nmのチタニア粒子(CR-50 ルチルタイプ 石原産業株式会社製) 40g、エタノール 150g および水 150g を混合し、ビーズミルを用いて均一に分散混合、二酸化ケイ素のコロイド粒子と二酸化チタンのコロイド粒子とを含有するコロイド溶液を作製した。このコロイド溶液を 10cm ののステンレス板に乾燥後の平均厚さが 2.0m になるようにディッピング法で塗布した。ステンレス板を 120m の乾燥炉に 5分間 入れ、塗膜を乾燥させた後、スクレーパーで擦って薄片を剥離させ回収した。この薄片を 400m で 1 時間焼成し、シリカーチタニア複合型の多孔質金属酸化物薄片を製造した。この多孔質金属酸化物薄片を製造した。この多孔質金属酸化物薄片を引擎の多元であり下ろし、平均粒径 10m の 10m (平均アスペクト比 10m )とした。この多孔質金属酸化物薄片は、比表面積が 10m 3 10m 2 10m 0 10m0 1

## [0041]

## (実施例8)

平均粒径20nmのシリカコロイド(シリカドール30A 水分散 固形分含有率約30% 日本化学工業株式会社製)470g、平均粒径60nmの酸化鉄粒子(FRO-6 堺化学工業株式会社製)60g、エタノール150gおよび水150gを混合し、ビーズミルを用いて均一に分散混合して、二酸化ケイ素のコロイド粒子と酸化鉄のコロイド粒子を含有するコロイド溶液を作製した。この溶液を10cm角のステンレス板に乾燥後の平均厚さが0.5μmとなるようにディッピング法で塗布した。このステンレス板を120℃の乾燥炉に5分間入れ、塗膜を乾燥させた後、スクレーパーで擦って薄片を剥離させ回収した。この薄片を400℃で1時間焼成して、シリカー酸化鉄複合型の多孔質金属酸化物薄片を製造した。この多孔質金属酸化物薄片を乳鉢ですり下ろし、平均粒径約20μm(平均アスペクト比40)とした。この多孔質金属酸化物薄片は、比表面積が270m²/g、ピーク細孔径が5.5nm、屈折率が1.71および吸油量が320ml/100gであった。

## [0042]

つぎに、実施例 1 ~ 8 で製造した多孔質金属酸化物薄片または比較例 1 ~ 2 で製造したシリカ薄片を化粧料に配合して、その使用感を評価した。化粧料の評価は、パネラー 1 0 人

10

20

30

4(

20

30

40

50

による、のび、つき、さらさら感、保湿感および化粧持ち(肌に塗布してから 4 時間後の化粧くずれ)の 5 項目に関する  $1\sim5$  の 5 段階の官能評価である。なお、以下の実施例および比較例の評価結果では、パネラー 1 0 人の評価結果を平均して、その平均値を下記の5 ランクに分け、各ランクに該当する記号で表す。

- ◎ … 4. 5以上 5. 0まで
- ○…3.5以上4.5未満
- … 2. 5以上3. 5未満
- △…1.5以上2.5未満
- ×…1.0以上1.5未満

#### [0043]

(実施例9:パウダーファンデーション)

以下に示す成分配合率で、パウダーファンデーションを調製した。

(1)二酸化チタン	7	
(2) タルク	2 0	
(3)白雲母	3	
(4) 実施例1の多孔質金属酸化物薄片	5 5	
(5)ナイロンパウダー	2	
(6) 赤色酸化鉄	0.5	
(7) 黄色酸化鉄	1	
(8) 黒色酸化鉄	0.1	
(9)シリコーンオイル	1	
(10) バルミチン酸2-エチルヘキシル	9	
(11) セスキオレイン酸ソルビタン	1	
(12)防腐剤	0.3	

# (13) 香料【0044】

成分(1)~(8)をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に対して成分(9)~(13)を加熱溶解混合したものを添加混合した後、パルベライザーで粉砕し、これを直径5.3 m m の中皿に 160 k g / c m  $^2$  の圧力で成型して、パウダーファンデーションを調製した。

0.1

(重量%)

#### [0045]

(比較例3:パウダーファンデーション)

実施例 9 において、成分 (4) の多孔質金属酸化物薄片を比較例 1 のシリカ薄片に換えた 以外は同様にして、パウダーファンデーションを調製した。

(実施例10:固形白粉)

#### [0046]

以下に示す成分配合率で、白粉を調製した。

以下に示り成万配百争じ、日初を調製した。	
(1) タルク	1 0 . 0
(2)カオリン	5. 0
(3)二酸化チタン	5. 0
(4)ミリスチン酸亜鉛	5. 0
(5)炭酸マグネシウム	5. 0
(6) セリサイト	1 5 . 0
(7)実施例3の多孔質金属酸化物薄片	5 0 . 0
(8)着色顔料	適量
(9)スクワラン	3. 0
(10) トリイソオクタン酸グリセリン	適 量
(11)防腐剤、酸化防止剤	適量
(12)香料	適量 (重量%)
[0047]	

成分(1) および(8) をブレンダーでよく混合し、それに成分(2)~(7)を添加し てよく混合してから、成分(9)~(11)を加え、成分(12)を噴霧し、均一に混合 した。これを粉砕機で粉砕した後、中皿に圧縮成型した。

#### [0048]

(比較例4:固形白粉)

実施例10において、成分(7)の多孔質金属酸化物薄片を比較例2のシリカ薄片に換え た以外は同様にして、白粉を調製した。

#### [0049]

(実施例11:パウダースプレー)

以下の成分配合率で、パウダースプレーを調製した。

(1) アルミニウムクロロハイドレート

(2) 実施例2の多孔質金属酸化物薄片 20.0

(3) シリコン処理タルク 15.0

0.1 (4) トリクロサン

21.9 (5) ミリスチン酸イソプロピル

10.0 (6) ジメチルポリシロキサン 3.0 (7) ソルビタン脂肪酸エステル

適量 (重量%) (8) 香料

#### [0050]

成分(1)~(8)を混合したものをエアゾール容器に入れ、バルブを装着し、噴射剤を 20 充填した。

7.0

## [0051]

(比較例5:パウダースプレー)

実施例11において、成分(2)の多孔質金属酸化物薄片を比較例2のシリカ薄片に換え た以外は同様にして、パウダースプレーを調製した。

## [0052]

(2) 二酸化チタン

(実施例12:油性スティックファンデーション)

以下の成分配合率で、油性スティックファンデーションを調製した。

13.0

(1) 実施例5の多孔質金属酸化物薄片

20.0 (3) カオリン

2.0 (4) タルク

3.3 (5) マイカ

1. 0 (6)赤酸化鉄

3.0 (7) 黄酸化鉄

0.2 (8) 黒酸化鉄

3.0 (9) 固形パラフィン

7.0 (10) マイクロクリスタリンワックス

15.0 (11) ワセリン

3.0 (12) ジメチルポリシロキサン

5.0 (13) スクワラン

17.0 (14) パルミチン酸イソプロピル

適量 (15)酸化防止剤 適量 (重量%) (16) 香料

# [0053]

成分 (9) ~ (15) を 85 ℃で溶解させ、この溶液に成分 (1) ~ (8) を添加し、デ ィスパーで混合した後、コロイドミルで分散させた。その後(16)を添加し、脱気後7 0℃で容器に流し込み冷却し、油性スティックファンデーションを調製した。

## [0054]

(比較例6:油性スティックファンデーション)

40

10

実施例12において、成分(1)の多孔質金属酸化物薄片を比較例2のシリカ薄片に換えた以外は同様にして、油性スティックファンデーションを調製した。

## [0055]

実施例9~12と比較例3~6との官能試験の結果を表3に示す。

[0056]

【表3】

	のぴ	つき	さらさら感	保湿感	化粧持ち	
 実施例 9	0	 ©		©		<b>-</b> .
実施例10	0	0	0	0	0	
実施例11	0	0	0	0	0	
実施例12	0	0	0	O	<b>©</b>	
 比較例3	0	0	Δ	Δ	0	. <del></del>
比較例4	0	0	Δ	Δ	0	
比較例5	0	0	Δ	Δ	0	
比較例 6	0	0	Δ	Δ	0	

# [0057]

表3より、実施例9~12の化粧料は、つき、さらさら感、保湿感および化粧持ちにすぐれ、多孔質金属酸化物薄片の機能が有効に発揮されていることが判る。

## [0058]

(実施例13:乳化ファンデーション)

以下の成分配合率で、乳化ファンデーションを調製した。

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
(1) ス	、テアリン酸		0.	4
(2) イ	ソステアリン酸		0.	3
(3) 2	ーエチルヘキサン酸セチル		4	
(4) 浙	ē動パラフィン	1	1	
(5) ボ	ポリオキシエチレン(10)ステアリルエーテル			2
(6) タ	・ルク		8	
(7) 顔	[料		4	
(8) t	:チルアルコール		0.	3
(9)防	<b>方腐剤</b>		0.	0 7
(10)	実施例7の多孔質金属酸化物薄片	1	0	
(11)	トリエタノールアミン		0.	4 2
(12)	プロピレングリコール		5	
(13)	防腐剤		0.	0 2

(15)香料【0059】

(14) イオン交換水

成分(1)~(9)を85  $^{\circ}$  に加熱溶解混合した後、成分(10)を添加し均一に分散させた。これに成分(11)~(14)を85  $^{\circ}$  に加熱溶解混合した混合物を徐々に添加し乳化させた。乳化時の温度を10分間保持して撹拌した後、撹拌しながら冷却して45  $^{\circ}$ 

5 4 . 1 9

0.3 (重量%)

30

50

にした。これに成分(15)を加え35℃まで撹拌冷却を続けた。生成物を取り出し、容器に充填して乳化ファンデーションを調製した。この乳化ファンデーションの評価結果を、表4に示す。

[0060]

(3) グリセリルイソステアレート

(6) 実施例8の多孔質金属酸化物薄片

(4) 流動パラフィン

(5) 二酸化チタン

(7)有機顔料

【表4】

148 4 ]						
	のぴ 	つき 	さらさら <b>感</b> 	<b>保湿感</b> 	化粧持ち 	
実施例13	0	0	<b>©</b>	0	<b>©</b>	
[0061]				-	-	
(実施例14:頬		- =m 4s(1 ) }-				
以下の成分配合率 (1)カオリン	で、類紅を	出調製した	_	0		
(2) 実施例5の	多孔質金属	<b>配酸化物</b> 薄	19. 片 5.			
(3) ベンガラ	<i>&gt;</i> 10 × 32 //-	4 EX 10 10 10	0.			
(4) 赤色202	号		0.	_		
(5) セレシン			15.	0		
(6)ワセリン			20.	0		
(7) 流動パラフ			25.	0		
(8) イソプロピ		トン酸エス	テル 15.	0		
(9)酸化防止剂			適	量 (重量	%)	
【0062】 数分(1)~(4	)た正仏	(7) 0	<del>7</del> 77 → 4π ≃	bu ru	3 to 7 det del der 5	
					した (顔料部)。 ) を 9 0 ℃に加熱	
					分散後、所定の容	
真して頬紅を調製				AX C C /C o	カ取及、別たの名	F 66 VC 7C
[0063]						
【表 5 】						
	のぴ	つき	さらさら感	保湿感	化粧持ち	
実施例14	O	0	•	0	0	
[0064]	<b>6T.</b> \					
(実施例15:口 以下の成分配合率		・調型した				
、1 り 成 分 配 占 平 ( 1 ) 炭 化 水 素 ワ			•	2 0		
<ul><li>(2) キャンデリ</li></ul>		,		3		

4 0

26.8

4

4

2

(8) 香料

0.2 (重量%)

[0065]

成分(1)~(4)を85℃に加熱し溶解させ、これに(5)~(7)を加え撹拌混合した。その後(8)を撹拌混合し、容器に充填して口紅を調製した。その評価結果を表6に示す。

【表6】

	のぴ	つき	さらさら感	保湿感	化粧持ち	
 実施例15	0	<b>O</b>	©	<b>O</b>	©	

[0066]

(実施例16:アイシャドー)

以下の成分配合率で、アイシャドーを調製した。

(1) タルク	2 1	
(2)白雲母	2 0	
(3)実施例6の多孔質金属酸化物薄片	4 0	
(4) 顔料	1 2	
(5) スクワラン	4	
(6)セチル-2-エチルヘキサノエート	1.9	
(7)ソルビタンセスキオレート	0.8	
(8)防腐剤	0.1	
(9) 香料	0.2	(重量%)
F 3		

[0067]

成分(1)~(4)をヘンシェルミキサーで混合し、これに(5)~(9)を加熱混合したものを吹き付け、混合した後粉砕し、中皿に成型し、アイシャドーを調製した。その評価結果を表7に示す。

[0068]

【表7】

	のぴ	つき	さらさら感	保湿感	化粧持ち
実施例16	0	0	©	<b>©</b>	0

40

20

30

[0069]

(実施例17:塗料)

実施例5の多孔質薄片に、ヒノキチオール(青森産ヒバ油、台湾ヒノキ油に含まれる。殺菌抗菌作用のある結晶性物質)とエタノールを1:1で混合した溶液に浸漬し、ヒノキオール溶液を多孔質体の中に含浸させた。ろ過後、80℃で乾燥しエタノールを除去し、細孔中にヒノキオールを再結晶させた。このヒノキオールを担持した多孔質薄片15.6重量部、アルキド樹脂系ワニス20.6重量部、メラミン樹脂系ワニス10.6重量部、芳香族系高沸点溶剤「スワゾール」(丸善石油化学(株)製)15.6重量部をペイントシェーカーを用いて60分間分散させ、分散ビヒクルを作製した。この分散ビヒクルにさらに、アルキド樹脂系ワニス26.3重量部、メラニン樹脂系ワニス11.3重量部を添加

20

40

50

して攪拌し、塗料組成物を作製した。この塗料組成物をステンレス基板に塗膜したところ、ヒノキオールの芳香(ヒノキの香り)がほのかに香り、多孔質薄片に担持されたヒノキオールが確実に塗料中に入っていることが分かった。これにより、抗菌性のある塗料ができた。

## [0070]

(実施例18:樹脂組成物)

塩基性染料であるローダミンBを水に溶解し、1%着色溶液を作製した。その着色液に実施例1の多孔質薄片を含浸させ、ろ過後80℃で乾燥し、ローダミンB担持着色薄片とした。このローダミンB担持着色薄片2重量%とメタクリル酸メチル共重合ビーズ98重量%をヘンシェルミキサーで攪拌混合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて押し出し機で平均厚み0.5mmのアクリル樹脂成形物を作製したところ、きれいな青みを帯びた赤色を呈する樹脂成形物となった。

#### [0071]

(実施例19:インキ組成物)

酸性染料であるインジゴカルミン(青色 2 号)を水に溶解し、 2 %水溶液とした。その中に実施例 2 に示す多孔質薄片を含浸させ、ろ過後 8 0 ℃で乾燥し、タートラジン担持着色薄片とした。このインジゴカルミン担持着色薄片 1 2 重量部に、ケトン樹脂 1 9 重量部、エタノール 5 9 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1 0 重量部を混合攪拌し、インキ組成物とした。このインキ組成物を用いて筆記したところ、透明感のあるきれいな青色を呈する筆跡となった。

## [0072]

(実施例20:紙)

## [0073]

## 【発明の効果】

この発明は、以上のように構成されていることから、つぎのような効果を奏する。この発明によれば、凝集による取扱い性の低下などの問題を生じず、機械的強度が大きくしかも担持物の保持能力が大きい多孔質金属酸化物薄片が得られる。また本発明の製造方法は適当な平均粒径の金属酸化物コロイド粒子を含有するコロイド溶液を使用するので、容易、かつ、簡便に多孔質金属酸化物薄片を製造することができる。また、コロイド溶液を薄片状に成形した後の熱処理条件(焼成温度および焼成時間)を適宜調製することにぶり、多孔質金属酸化物薄片の細孔の状態を適宜調整することができる。さらに、金属酸化物コロイド粒子の種類を適宜選択および組み合わせることにより、多孔質金属酸化物薄片の屈折率を一定範囲で自由に設計することができる。

# [0074]

さらに、この多孔質金属酸化物薄片を化粧料に配合することにより、化粧料の使用感すなわちのび、保湿感および化粧持ちなどを高め、かつ、吸油量を適度に調整することができる。さらに、多孔質金属酸化物薄片の屈折率を制御することにより、化粧料の白浮きを防止しつつ、マット感または光輝感などの光学的効果が奏されるように調整できる。塗料、

樹脂成形物、インキに配合した場合は、香料、染料・顔料などの着色剤、抗菌剤、もしくは触媒などの機能剤の担持体として機能し、これらに種々の機能を新たに付与することができる。紙に配合したりコーティングしたりした場合、印刷、プリント、筆記具などのインクが染み込みやすく、インキだれやインキにじみが起こらなくなる。

テーマコード(参考)

フロントページの続き

C O 9 D 11/00

C O 9 D 201/00

(51) Int. Cl. 7

C O 9 D 7/12 C O 9 D 11/00

CO9D 201/00

Fターム(参考) 4C083 AB171 AB211 AB221 AB222 AB231 AB232 AB241 AB242 AB322 AB432

FΙ

AB442 AC012 AC022 AC072 AC122 AC182 AC242 AC262 AC352 AC422

AC442 AC542 AC792 AC812 AD072 AD152 BB21 BB26 BB41 BB48

CC11 CC12 CC13 CC14 DD08 DD17 DD21 DD30 DD31 EE06

**EE07** 

4G042 DA01 DA02 DB26 DB31 DB38 DC03 DD01 DE03 DE09 DE13

4G072 AA35 AA37 BB02 BB15 DD04 DD05 GG02 GG03 HH17 HH30

MM31 MM36 RR05 TT01 TT05 UU07 UU17 UU30

4J038 DA161 DD121 HA146 HA216 HA446 KA04 KA08 LA06 MA04

4J039 BE01 BE04 BE12 BE21 CA04 CA07